

DERWENT-ACC-NO: 1984-026874

DERWENT-WEEK: 198405

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Urethane! tackifier compsn. for PVC tape -
includes
butadiene! polymers with terminal hydroxy gps.,
poly-isocyanate, petroleum resin and
plasticiser

PATENT-ASSIGNEE: SEKISUI CHEM IND CO LTD[SEKI]

PRIORITY-DATA: 1982JP-0100944 (June 11, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 58217576 A	December 17, 1983	N/A
006 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 58217576A	N/A	1982JP-0100944
June 11, 1982		

INT-CL (IPC): C09J003/16, C09J007/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 58217576A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. comprises a uniform mixt. of (A) 1,2-butadiene polymer contg. at least 2 terminal OH gps. and in which at least 90 mol.% of the butadiene unit comprises 1,2- bond (100 pts.wt.), (B) 1,4-butadiene polymer contg. at least 2 terminal OH gps. and in which at least 60 mol.% of the butadiene unit comprises 1,4-bond (0-200 pts.wt.), (C) polyisocyanate contg. at least 2 isocyanate gps. (0.6-12 isocyanate equiv. per OH equiv. in A and B), (D) aromatic or aromatic/aliphatic petroleum resin having no reactivity with isocyanate gp. (10-100 pts.wt. per 100 pts. A, B and C) and (E) a plasticiser (5-70

pts.wt.
per 100 pts. A, B, C and D). It can be used as a tackifier for PVC tape.

(A) and (B) have mol.wt. 700-5,000. (C) is pref. tolylene-or diphenyl methane-diisocyanate or prepolymer prepd. by reacting an excess of such a diisocyanate with polyol. (D) is pref. rosin, terpene phenol resin. (E) is pref. phthalate or adipate ester.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYURETHANE TACKIFIER COMPOSITION PVC TAPE
POLYBUTADIENE POLYMER
TERMINAL HYDROXY GROUP POLY ISOCYANATE PETROL RESIN
PLASTICISED

ADDL-INDEXING-TERMS:
POLYVINYL CHLORIDE

DERWENT-CLASS: A14 A25 G03

CPI-CODES: A03-C04; A04-E02E2; A05-G; A07-A01; A08-M05; A08-P01;
A10-E24;
A12-A01; A12-A05; G03-B02A; G03-B02D2; G03-B02E4; G03-B04;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0574S; 0574U ; 1392S ; 1392U ;
5314U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0009 0209 0218 0231 0759 1073 1077 1078 1082 1093
1097 1294
1295 1311 1357 1758 1762 1766 1985 3320 1989 2014 2022 2231 2232 2233
3217 2307
2513 2583 2585 2607 3252 2682 2726 2816
Multipunch Codes: 014 032 038 039 04- 040 061 062 063 117 118 119 122
150 152
153 165 209 210 213 214 215 231 239 250 255 259 303 31- 315 333 341
435 443 477
51& 54& 541 545 57& 575 583 585 587 589 597 600 609 668 688 720 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-011542

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—217576

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 09 J 3/16	C E J	7102-4 J
// C 09 J 7/02	1 0 1	6770-4 J

④公開 昭和58年(1983)12月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤④ウレタン系粘着剤組成物

八幡市西山和気11番地の3

②特 願 昭57-100944

⑦発 明 者 前島一夫

◎出 願 昭57(1982)6月11日

京都市西京区大原野西境谷町3

⑦発 明 者 大山康彦

⑦出願人 積水化学工業株式会社

京都市左京区浄土寺南田町144番地

大阪市北区西天満2丁目4番4号

⑦発 明 者 柳沢邦夫

明 記 考 證

發明の名義

タレタン系粘着剤組成物

特許請求の範囲

1. 分子末端に2個以上の水酸基を有し、重合体鎖を構成するブタジエン単位の約90%以上が1, 2-結合された1, 2-結合ブタジエンポリマーA 100重量部に対し、分子末端に2個以上の水酸基を有し、重合体鎖を構成するブタジエン単位の約60%以上が1, 4-結合された1, 4-結合ブタジエンポリマーBが0~200重量部、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートCが上記ブタジエンポリマーA及びBの合計水酸基当量数に対し0.6~1.2倍のイソシアネート当量数を有する量、イソシアネートと反応性を有さない芳香族又は芳香族-脂肪族共重合系の石油樹脂Dが上記ブタジエンポリマーA、B及びポリイソシアネートCの合計量100重量部に対し1

〜 100 重量部及び可塑剤 E が上記ブタジエン
ポリマー A、B、ポリイソシアネート C 及び石
油樹脂 D の合計量 100 重量部に対し 5〜70
重量部それぞれ添加され均一に混合されてなる
タレタン系粘着剤組成物。

發明の詳細な説明

本発明は膨圧性接着テープ、シート、ラベル等の粘着ないしは接着層に使用され、とくに軟質塩化ビニルテープ用粘着剤として好適に使用される粘着剤組成物に関するものである。

従来において、屈圧性接着テープ等を製造するのには、粘着剤を溶剤に溶かしした溶液を基材テープ等に塗布し、溶剤を揮発、乾燥させて粘着剤層を形成させていたが、この様に溶剤を用いる方法は、溶剤が空気中に混入するため作業環境が悪化する、乾燥や溶剤回収のための工程が必要で工程が複雑化する、溶剤を収率よく低コストで回収するのが難しい等の欠点があり、この様な欠点を解消するために溶剤を使わない無溶剤タイプの粘着剤が近時提案されている。

例えばイソシアネート基と反応し得る官能基を1分子中に2個以上有するジエン系ポリマーと分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と粘着賦与樹脂とからなる組成物をテープ基材上に塗布し、組成物中の官能基を加熱等により反応させて、粘着剤層を形成させることが知られており、該粘着賦与樹脂としては、特公昭53-9778号公報等に表示される様に粘着剤層において樹脂成分を均一に相溶させるために、アルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ロジン、水添ロジンなどの $-CH_2OH$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 基等の極性基を有するものが用いられていた。

しかしながら、上記の如き粘着賦与樹脂を用いた場合は分子中の極性基がイソシアネート基と反応するので、高価なポリイソシアネート化合物を余分に使用しなければならないという経済的不利益があり又、 $-COOH$ 基を有するロジン系樹脂を用いると該 $-COOH$ 基がイソシアネー

ト基と反応して炭酸ガスの気泡を発生して粘着剤層表面を粗面化するなどの欠点があり、又、アルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂等のフェノール系樹脂を用いた場合は、分子中のフェノールがイソシアネートと結合してフェノール型プロックイソシアネートを形成し、その後徐々にこれからイソシアネートが再生し、粘着剤層の構造及び物性に变化をもたらし、経時点に該粘着剤層の性能を低下させるという欠点を有する。

他方可塑剤を含有する軟質塩化ビニルテープ等の粘着層に用いる場合は、テープ中の可塑剤が粘着層に徐々に移行し、該粘着層の物性を低下させること及びこの可塑剤の粘着層への移行を防止するためには、粘着層を形成する粘着剤組成物中に可塑剤を含有させておけばよいことが知られているが、通常用いられる1,4-結合ブタジエン系ポリマーが用いられたウレタン系粘着剤組成物に単に可塑剤を添加すると、粘着剤における展着力が低下し高い粘着ないしは換

替力が出ない、粘着与付剤等の成分の相溶性が低下する傾向が強まり高い接着性を安定に保つことが困難となる等の欠点が生じ、実用に供し得る可塑剤含有粘着剤組成物を得るのが難かしいことが分つた。

本発明は上述の如き粘着剤組成物の現況にかんがみ、ポリイソシアネート化合物が粘着賦与樹脂によつて余分に消費されることがなく、前記ロジン系やフェノール系粘着賦与樹脂を用いた場合の欠点が消された無溶剤タイプとして使用される粘着剤組成物にして、軟質塩化ビニルテープ用としてとくに好適に使用出来る可塑剤含有粘着剤組成物を提供することを目的としてなされたものであり、その要旨は、分子末端に2個以上の水酸基を有し重合体鎖を構成するブタジエン単位の約90%以上が1,2-結合された1,2-結合ブタジエンポリマーA100重量部に対し、分子末端に2個以上の水酸基を有し、重合体鎖を構成するブタジエン単位の約60%以上が1,4-結合された1,4-結合

ブタジエンポリマーBが0~200重量部、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートCが上記ブタジエンポリマーA及びBの合計水酸基当量数に対し0.6~1.2倍のイソシアネート当量数を有する量、イソシアネートと反応性を有さない芳香族又は芳香族-脂肪族共重合系の石油樹脂Dが上記ブタジエンポリマーA、B及びポリイソシアネートCの合計量100重量部に対し10~100重量部及び可塑剤Eが上記ブタジエンポリマーA、B、ポリイソシアネートC及び石油樹脂Dの合計量100重量部に対し5~70重量部それぞれ添加され均一に混合されてなるウレタン系粘着剤組成物に存する。

本発明が用いられる1,2-結合ブタジエンポリマーAは分子末端に2個以上の水酸基を有し、重合体鎖を構成するブタジエン単位の約90%以上が1,2-結合されたものであり、このポリマーAはブタジエンをアニオン重合方法で重合して得られる1,2-結合約90%以上のポ

リブタジエンの末端に水酸基を導入することによつて製造され得るものであり、又、市販品としても容易に入手出来る。そして、その分子量が700~5000、より好ましくは1000~3000のものが本発明に用いられて好適である。

この様に本発明において1,2-結合約90%以上のものが用いられるのは、可塑剤を含有することによる接着力の低下を防ぎ、接着力を向上させるためであり、1,4-結合リブタのポリブタジエンのみを用いた場合は可塑剤の存在によつて接着力が低下し、実用的な接着力を得るのが困難である。

次に1,4-結合ブタジエンポリマーBとしては、分子末端に2個以上の水酸基を有し、重合体鎖を構成するブタジエン単位の約60%以上が1,4-結合したものであるが、これはラジカル重合で得られる1,4-結合約60%以上のポリブタジエンの末端に水酸基を導入することによつて製造され得るものであり、又、市販

品としても容易に入手出来る。そして、本発明においては、炭素1,4-結合ブタジエンポリマーBは上記1,2-結合ブタジエンポリマーA100重量部に対して200重量部以下の範囲で必要に応じて使用されて良いものであり、この使用範囲であれば本発明組成物から生成する粘着層の接着力がそれほど低下することがない。炭素ブタジエンポリマーBは粘着層に適度の弾性を付与する作用を有するので、一般に可塑剤使用量が少ない場合は比較的多量、可塑剤使用量が多い場合は比較的少量用いるのがよく、場合によつては使用せずともよい。そしてその分子量については、700~5000、より好ましくは1000~3000のものが好適である。又、本発明に用いられる分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートCとしては従来よりポリウレタンの製造に用いられているトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のポリイソシアネートや、ポリオール化合物に過剰のポリイソシ

アネートを反応させて得られる分子内に2個以上のイソシアネート基を有するプレポリマーが挙げられる。そして該ポリイソシアネートCの使用量は、本発明組成物から生成する粘着剤が接着性等の諸物性にすぐれ、経路性においても有利であるために、炭素ポリイソシアネートCに含まれるイソシアネート基の当量数が、前記ブタジエンポリマーA及びBとの合計活性水基当量数の0.6~1.2倍となる量とされ、好ましくは0.7~1.0倍となる量である。

又、本発明においてはイソシアネートと反応性を有さない芳香族又は芳香族-脂肪族共重合系の石油樹脂Dが用いられるが、該樹脂Dは粘着付与剤として用いられるのであり、従来用いられていた^{付与性}低活性を有するロジン、テルペンフェノール樹脂その他の粘着付与剤の如くイソシアネートと反応するものではないものである。高価なポリイソシアネートを余分に消費することはないと共に、炭素イソシアネートとの反応により副生する粘着層に於けるガスの発生や接着

性等の^{物性}諸物のイソシアネート再生現象にもとづく経時的な低下の問題も生じないものである。又、該樹脂Dは、前記ブタジエンポリマーA、Bとの相溶性や、これらとポリイソシアネートとの反応により生成するポリウレタンとの相溶性が良好であるので、無官能性脂肪族系粘着付与剤を用いた場合の様に相分離にもとづく接着性の低下を来すことがないものである。そして炭素石油樹脂Dの使用量は適度の粘着付与性を発現させるために、前記ブタジエンポリマーA、B及びポリイソシアネートCの合計量100重量部に対し10~100重量部の範囲とされる。しかしこの石油樹脂Dは、C₁₀炭分を重合するか又はC₁₀炭分とC₁₂炭分とを共重合することによつて得ることが出来るのであり、これらのうち、軟化点60~150℃のものが好適に使用される。又、分子量は通常500~1500のものが良い。炭素石油樹脂Dは市販品としても容易に入手することが出来、本発明に用いられて好適なものとしては、ペドロジン、F

TR、タックエース（いずれも商品名で三井石油化学社製）、ハイレジン（商品名、東邦石油樹脂社製）等が挙げられる。

以下余白

又、本発明においてはブタジエンポリマーA、B、ポリイソシアネートC及び石油樹脂Dの合計量100重量部に対し5～70重量部の可塑剤Eが添加されるが、該可塑剤Eとしてはフタル酸エステル、アジピン酸エステル等の通常汎用されている可塑剤が用いられてよい。そして該可塑剤Eの使用量が少なすぎれば組成物の粘度が高くなり基材への無溶剤塗工がしにくくなり、又、多すぎれば粘着層の接着力が低下するので、本発明における使用量は上記の範囲に定められるのである。なお、本発明組成物を軟質塩化ビニルシート若しくはテープの粘着剤として用いる場合は、該軟質塩化ビニルに用いられたのと同様の可塑剤を用いるのが、シート若しくはテープ基材から粘着層への可塑剤の移行を十分に防止し、長期間にわたってすぐれた接着性を維持する点で好ましい。

本発明粘着剤組成物は上述の通り、ブタジエンポリマーA、B、ポリイソシアネートと、石油樹脂D及び可塑剤Eがそれぞれ所定の割合で含

有されてなるものであるが、必要に応じて反応触媒、老化防止剤、充填剤やその他の添加剤を含有させることも可能である。

本発明粘着剤組成物を使用するには、シートやテープ等の基材に塗布し、これを加熱等して組成物中に含まれる水酸基やイソシアネート基を反応させればよく、それによつて組成物は初期の流動性を失つて固化し、すぐれた接着性を有する粘着層となる、従つて本発明組成物は、溶剤を用いる必要のない無溶剤タイプの粘着剤組成物として好適に用いられ得る。

本発明粘着剤組成物は上述の通りの構成のものであるので、該組成物から生成される粘着層はすぐれた接着性を有すると共に各成分の相溶性がよく、粘着付与剤等のブリードを生ずることなくそのすぐれた接着性を長期にわたつて安定に維持することが出来、又、粘着層の形成にあつては従来の粘着付与剤の如く余分なポリイソシアネート成分を消費することがなく経済性にすぐれており、同時にポリイソシアネート成

分と従来のロジンやテルペンフェノール等の粘着付与剤との反応に起因する気泡の発生や粘着層物性の経時的低下も生じないものであつて、無溶剤タイプの粘着剤組成物として用いられてすぐれた性能を示すものである。

そして、本発明組成物は可塑剤が含有されているので軟質塩化ビニル用として用いられて特に好適なるものである。

以下本発明につき実施例により説明する。

なお、以下に部とあるのは重量部を意味する。

実施例1

平均分子量2000で1, 2-割合が90%以上の、末端に水酸基を有するブタジエンポリマー（商品名NISSO-PBG2000、^本日友産社製）100部に、平均分子量2800で1, 4-割合の含有量が約80%の末端に水酸基を有するブタジエンポリマー（商品名PBd-R45HT、山光石油化学社製）50部、芳香族-脂肪族共重合系石油樹脂（商品名FTR、三井石油化学社製、軟化点100℃）

100部及び可塑剤(DOP)110部を均一に混合し、この混合物にジフェニルメタンジイソシアネート14部(組成物中のNCO/OH当量比0.9となる量)及び反応触媒としてジブチルチンジラクレート0.1部を添加混合して組成物となし、これを厚さ160μの可塑剤を含有する軟質塩化ビニル製シート上に、ロールコーターで30μの厚さに塗布し、110℃で2分間キュアし粘着テープを得た。該粘着テープの製造後常温で24時間静置したものを試料として下記項目について試験を行ったところ、第1表に示される結果が得られた。

SP粘着力：ステンレススチール板に巾20mmの試料を貼着して2kgのゴムローンを1往復して押圧し、15分間放置後20℃において300mm/minの速度で180°剥離し、剥離強度を測定した。

ボールタック：J、DOW法にもとづいて測定。測定温度20℃、単位1/32インチ。

にして粘着テープを用意し、試験を行った。その結果は第1表の通りであつた。

実施例4

実施例1で用いたのと同じ1、2-結合90%以上のブタジエンポリマー100部に、実施例1と同じ1、4-結合ブタジエンポリマー150部、芳香族-脂肪族共重合系石油樹脂(商品名ハイレジン、東邦石油樹脂社製、軟化点100℃)245部及び可塑剤200部を均一に混合し、この混合物にジフェニルメタンジイソシアネート23.4部(組成物中のNCO/OH当量比0.9)及びジブチルチンジラクレート0.2部を添加混合して組成物となし、以下実施例1と同様にして粘着テープを用意し、試験を行った。

その結果は第1表の通りであつた。

比較例1～3

実施例1における石油樹脂(FIR)の代りに、ロジン樹脂(商品名エステルガムHP、荒川化学社製、軟化点90℃)100部を用い、

ゲル分率：粘着剤を40℃のテトラヒドロフランに48時間浸漬し、溶出分を除去して、不溶解分を百分率で示した。

実施例2

実施例1で用いた石油樹脂に代えて芳香族系石油樹脂(商品名ペトロジン、三井石油化学社製、軟化点100℃)100部を用いる以外は実施例1と同様にして粘着テープを製造し、これについて試験を行ったところ第1表に示される結果を得た。

実施例3

実施例1で用いたのと同じ1、2-結合90%以上のブタジエンポリマー100部に実施例1で用いたのと同じ石油樹脂55部及び可塑剤(DOP)70部を均一に混合し、この混合物に分子内に平均2.1個のイソシアネート基を有するジフェニルメタンジイソシアネート9.6部(組成物中のNCO/OH当量比0.9)及びジブチルチンジラクレート0.1部を添加混合して組成物となし、以下実施例1と同様

それ以外は実施例1と同様にした場合(比較例1)、同じくテルペンフェノール樹脂(商品名YSポリスター、安原油脂社製)100部を用いた場合(比較例2)、同じく脂肪族系石油樹脂(商品名エスコレッツ、エッソ社製、軟化点100℃)100部を用いた場合(比較例3)について粘着テープを製造し、試験を行った所第1表の通りであつた。

なお、比較例1では粘着層のキュアに際して発熱が起り、又、粘着層が固化せず糸引き状態となつた。又、比較例2でも粘着層が固化せず糸引き状態となつた。

比較例4

比較例2の組成において、ジフェニルメタンジイソシアネートの量をふやし、該ジイソシアネートを20部(組成物中のNCO/OH当量比1.2)を用いること以外は比較例2と同様にした。その結果は第1表の通りであつた。

比較例5

粘着層のキュア条件を110℃5分間とする

以外は比較例 4 と同様にした。その結果は第 1 表の通りであつた。

比較例 6

実施例 1 と同じ 1, 2-結合ブタジエンポリマー 100 部に、実施例 1 と同じ 1, 4-結合ブタジエンポリマー 300 部、実施例 1 と同じ石油樹脂 (FTR) 220 部及び可塑剤 (DOP) 280 部を均一に混合し、これにジブフェニルノタンジイソシアネート 37.5 部 (組成物中の NCO/OH 当量比 0.9) 及びジブチルチンジラクレート 0.27 部を添加混合して組成物となし以下実施例 1 と同様にして試験を行つた。

その結果は第 1 表に示される通りであつた。

以下空白

	SP粘着力 (P/20mm)	ボールクック (at 20℃)	ゲル分率 (%)
実施例 1	450	24	40
2	430	24	40
3	980	19	40
4	310	26	40
比較例 1	硬化せず	—	0
2	硬化せず	—	0
3	90	4	40
4	430	25	35
5	120	8	85
6	150	14	40